

Japanese Unexamined Patent Application, First Publication No.:

S62-238212

Publication Date: October 19, 1987

Japanese Patent Application No.: S61-82495

Filing Date: April 10, 1986

Applicant: Shiseido Co., Ltd.

1. Title of the Invention

Makeup cosmetic

2. Claims

(1) A makeup cosmetic having for its essential ingredients an organic silicone resin represented by average formula (A), an emulsifier, a moisturizer and water:

(A) $R_nSiO_{4-n/2}$ (wherein, R represents a hydrocarbon group or phenyl group having 1 to 6 carbon atoms, and n represents a value of 1.0 to 1.8).

(2) The makeup cosmetic according to claim 1, wherein the organic silicone resin is made to be three-dimensional by hydrolyzing an organic monochlorosilane and an organic tetrachlorosilane followed by their condensation.

(3) The makeup cosmetic according to claim 1, wherein the emulsifier is one or more types selected from polyoxyalkylene-modified organopolysiloxane, water-swellaable clay mineral and organic modified clay mineral.

(4) The makeup cosmetic according to claim 1, wherein the moisturizer is one or more types of mucopolysaccharides, acidic mucopolysaccharides, acidic polysaccharides, neutral polysaccharides, reduced sugar-alcohols, glycols, water-soluble proteins, amino acids, amino acid salts and organic acid salts.

(5) The makeup cosmetic according to claim 1 that is a water-containing lipstick composition.

3. Detailed Description of the Invention

[Field of Industrial Application]

The present invention relates to a makeup cosmetic having superior makeup staying power and superior moisture retention comprised of an organic silicone resin having a three-dimensional network structure, water, moisturizer and emulsifier.

[Prior Art]

Although foundation, eye shadow, rouge, lipstick, mascara and other makeup cosmetics are normally comprised of powder, oil, wax, water and so forth, and contribute to giving a beautiful and attractive appearance to the cheeks, eyes and mouth, it has been extremely difficult to sustain the attractive appearance provided by makeup cosmetics for a long period of time. Examples of methods typically carried out in the past to improve the staying power of makeup cosmetics include a method in which linear or cyclic, volatile silicon oils and volatile, branched hydrocarbons are blended followed by decreasing the proportion

of liquid oily component after volatilizing the oily component (Japanese Unexamined Patent Application, First Publication No. S51-151339, S53-142542, S54-28832, S55-20733, S61-40204), and a method in which a film forming component is blended (Japanese Patent No. 191784, Japanese Examined Patent Application, Second Publication No. S46-32677, Japanese Unexamined Patent Application, First Publication No. S53-94041). Organic silicone resins are used preferably for film forming components due to their satisfactory water resistance and oil resistance, as well as being able to be dissolved in cyclic or linear, volatile oils and volatile, branched hydrocarbons (Japanese Examined Patent Application, Second Publication No. S34-2648, Japanese Unexamined Patent Application, First Publication No. S57-40564, S61-18708).

However, since these methods involve the blending of solvents, they have been found to rob the surface of the skin of moisture and oils, resulting in a state of so-called dehydration or oil insufficiency, causing a feeling of tightness or pressure following film formation, or causing various types of irritation (redness, burning) accompanying previous strong adhesion. Namely, although it is a fact that the blending of silicone resin into makeup cosmetics demonstrates outstanding effects with respect to makeup staying power, there have been a significant number of cases leading to tightness, drying and irritation at the

locations where they are applied (eyes, mouth, cheeks, etc.).

[Problems to be Solved by the Invention]

The object of the present invention is to provide a makeup cosmetic that is safe for use around the eyes, mouth and cheeks and has superior moisture retention without impairing makeup staying power by using an organic silicone resin.

[Means for Solving the Problems]

Namely, the present invention is a makeup cosmetic comprising the blending of an organic silicone resin having a three-dimensional network structure represented by the average formula $R_nSiO_{4-n/2}$ (wherein, R represents a hydrocarbon group or phenyl group having 1 to 6 carbon atoms, and n represents a value of 1.0 to 1.8), an emulsifier, a moisturizer and water.

The organic silicone resin used in the present invention is composed of a suitable combination of $R_3SiO_{1/2}$ units, R_2SiO units, $RSiO_{2/3}$ units and SiO_2 units, their proportions are selected to satisfy the average formula $R_nSiO_{4-n/2}$ (wherein, n represents a value of 1.0 to 1.8), and it preferably has an average molecule weight from about 1500 to 20000.

The aforementioned organic silicone resin is soluble in benzene, and can be produced by various methods. For example, a compound represented by the general formulas R_3SiX , R_2SiX_2 , $RSiX_3$ and SiX_4 (wherein, X represents a hydrolyzable group, examples of which include chlorine, bromine and fluorine, an alkoxy group

such as a methoxy or ethoxy group, and an acyloxy group) is added to a suitable solvent such as toluene, benzene or xylene according to the target resin composition, after which this solvent is added to an amount of water sufficient for allowing a desired hydrolysis and co-condensation in a suitable acidic solvent. The aqueous phase is then removed from the resulting biphasic system, and the remaining resin-like substance is neutralized using an adequate amount of sodium bicarbonate or other alkaline substance followed by distilling off the solvent to obtain the target organic silicone resin.

The blended amount of organic silicone resin in the present invention is 1 to 90% by weight of the total amount of makeup cosmetic.

Although the organic silicone resin used in the present invention may be composed of any combination of units, a resin comprised of the combination of $R_3SiO_{1/2}$ units, which yield the greatest flexibility, and SiO_2 units, which yield the greatest rigidity, is most preferable. A solvent that dissolves the organic silicone resin is essential for bringing out its coatability, and although linear and cyclic silicone oils and branched hydrocarbon oils are blended for that purpose, these volatile oils have extremely poor compatibility with water and moisturizers, and for this reason, water and moisturizers have been unable to be blended into makeup cosmetics containing

silicone resin in the past.

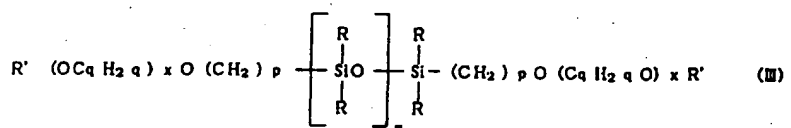
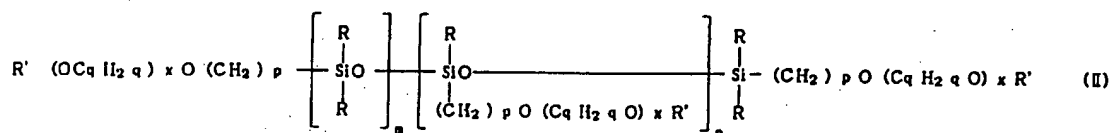
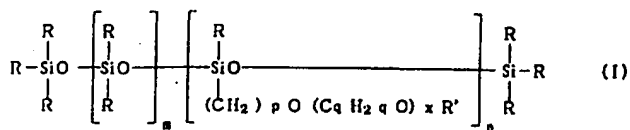
As a result of conducting extensive studies for blending water and moisturizer into makeup cosmetics containing organic silicone resin in consideration of the problems of such makeup cosmetics, the inventors of the present invention found that water and moisturizer can be stably blended into such a makeup cosmetics by using one type or a combination of two or more types of polyoxyalkylene-modified organopolysiloxane, water-swellaable clay mineral and organic modified clay mineral as an emulsifier, and that water and moisturizer do not have any detrimental effect whatsoever on the coatability of a silicone resin, and for this reason, are safe for the skin and lips both during and after use, thereby providing a makeup cosmetic having high moisture retention. Water and moisturizer are blended at 0.1 to 30% each, and preferably 2 to 15% each, with respect to organic silicone resin. If the blended amount is less than 0.1%, moisturizing effects are not demonstrated, while at the same time, irritation frequently results accompanying strong adhesion of the blended organic silicone resin. In addition, if the blended amount exceeds 30%, the organic silicone resin ends up chalking resulting in a decrease in makeup staying power.

Although any moisturizer may be used provided it is normally used in cosmetics, it is preferable to blend one or more types from mucopolysaccharides, acidic mucopolysaccharides, acidic

saccharides, neutral saccharides, reduced sugar-alcohols, glycols, water-soluble proteins, amino acids, amino acid salts and organic acid salts. Typical examples of compounds include polyethylene glycol, propylene glycol, glycerin, 1,3-butylene glycol, xylitol, sorbitol, maltitol, chondroitin sulfate, hyaluronic acid, mucoitin sulfate, charonin sulfuric acid, atherocollagen, sodium lactate, pyrrolidone carboxylic acid salt, bile acid salt and short-chain, soluble collagen.

Although one type of a combination of two or more types of polyoxyalkylene-modified organopolysiloxane, water-swellaable clay mineral and organic modified clay mineral is preferably used as emulsifier, the combined use of polyoxyalkylene-modified organopolysiloxane and water-swellaable clay mineral is most preferable.

The blended amount of emulsifier is 5 to 200% of the total amount of moisturizer. Polyoxyalkylene-modified organosiloxane is represented by general formulas (I), (II) and (III).



(wherein, R represents a methyl group or a portion thereof represents a phenyl group, R' represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 12 carbon atoms, p represents a number from 1 to 5, q represents a number from 2 to 3, x, m and n represent average values such that polyoxyalkylene-modified organopolysiloxane contains 2 to 40% by weight of polyoxyalkylene groups in its molecule, and the viscosity of said polyoxyalkylene-modified organosiloxane is 5 to 5000 centistokes at 25°C).

Examples of water-swellaible clay minerals include naturally-occurring and synthetic montmorillonite group clay minerals such as bentonite, montmorillonite, zauconite, nontronite, sabonite, hectrite, vermiculite and synthetic hectrite (trade name: laponite).

Examples of organic modified clay minerals include cation-

modified clay minerals such as dioctadecyl dimethyl ammonium salt-modified montmorillonite, octadecyl dimethyl benzyl ammonium salt-modified montmorillonite, and dihexadecyl dimethyl ammonium salt-modified montmorillonite, and clay minerals in which these have been additionally swollen by a nonionic activator.

In addition, polyether-modified dimethyl polysiloxane may also be blended after compounding by mixing in advance with a water-swellaable clay mineral or organic modified clay mineral. In addition to the aforementioned essential ingredients, a makeup cosmetic of the present invention may be blended with wax, oil, pigment, powder, resin or fragrance and so forth within a range that does not impair the effects of the invention.

[Effects of the Invention]

A makeup cosmetic of the present invention has superior makeup staying power and is able to enhance moisture retention effects by being comprised of an organic silicone resin, emulsifier, water and moisturizer. The following provides a description of the effects of the present invention using the example of lipstick. The characteristics and formula of the prepared lipsticks are shown in Tables (1) and (2). The properties of these lipsticks are shown in Table (3).

Table (1) Prepared Lipsticks

Sample No.	Formula Composition
1	Ordinary oily lipstick
2	Lipstick containing volatile oily ingredient
3	Lipstick containing volatile oily ingredient + silicone resin
4	Lipstick of present invention

Table (2) List of Formulas

Sample No.	1	2	3	4
Raw Material Name				
Liquid paraffin	30	15	10	10
Castor oil	30	15	10	10
Di-2-heptylundecanoic acid glycerin	20	14	14	14
Ceresin wax	6	6	6	6
Polyethylene wax	2	2	2	2
Candelilla wax	5	5	5	5
Red iron oxide	0.5	0.5	0.5	0.5
Red dye no. 202	1.5	1.5	1.5	1.5
Red dye no. 204	1.0	1.0	1.0	1.0
Decamethyl cyclopentasiloxane	--	40	25	15
Organic silicone resin ^{*1}	--	--	25	25
Polyether-modified dimethyl polysiloxane ^{*2}	--	--	--	1
Synthetic hectrite ^{*3}	--	--	--	3
Purified water	--	--	--	4
Glycerin	--	--	--	2
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

*1: Organic silicone resin having a molecular weight of about

3000 represented by average formula $(\text{CH}_3)_{1.33}\text{SiO}_{1.34}$ comprised of $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ units and SiO_2 units at a ratio of 0.8:1

*2: Represented by general formula (I), having a polyoxyethylene content of 15%, and having a viscosity of 220 cs/25°C

*3: Laponite XLG (trade name, Laporte, UK)

Table (3) Various Properties of Produced Lipsticks*

Item	Sample No.	1	2	3	4
Makeup staying power (usability)		x	Δ	o	o
Spreadability		o	o	o	o
Tightness		o	Δ	x	o
Moistness after removing		o	x	x	o
Irritation after removing		o	Δ	x	o

*: Evaluation method: Sensory evaluation by 50 women age 18 to

35

As can be understood from Table 3, sample no. 4 (lipstick according to the present invention), has cosmetic staying power and has usability and moisture retention comparable to oily lipsticks both during and after use.

[Examples]

The following provides a more detailed explanation of the present invention according to its examples. The present invention is not limited to these examples. Blended amounts are shown in percent by weight.

Furthermore, the methods for testing the properties of the examples and comparative examples were carried out by functional evaluations by 50 women age 18 to 35. Each item was evaluated to one of five ranks, with an average score for the 50 women of 4.2 or higher being indicated with an o, an average score of 3.5 to 4.1 with an oΔ, an average score of 2.6 to 3.4 with a Δ, and an average score of 2.5 or lower with a x.

Example 1 and Comparative Examples 1 and 2 - Eye Shadow

Stick

Raw Material Name	Ex. 1	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2
Microcrystalline wax	5	5	5
Polyethylene wax	10	10	10
Liquid paraffin	10	10	10
Dimethyl polysiloxane (500 cs)	--	4.6	4.6
Decamethyl cyclopentasiloxane ^{*1}	20	20	40
Organic silicone resin ^{*2}	20	20	--
Polyether-modified dimethyl polysiloxane ^{*3}	0.5	--	--
Beegum IIV	3	--	--
Purified water	1	--	--
Hyaluronic acid	0.1	--	--
Ultramarine	4	4	4
Red iron oxide	1.4	1.4	1.4
Titanium-coated mica	25	25	25
Fragrance	Suitable	Suitable	Suitable
Total	100.0	100.0	100.0

*1: Organic silicone resin having a molecular weight of 5000 represented by average formula $(CH_3)_{1.23}(C_6H_5)_{0.18}SiO_{1.30}$ comprised of $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ units, $(C_6H_5)_2SiO$ units, $(C_6H_5)SiO_{2/3}$ units and SiO_2 units at a ratio of 0.9:0.1:0.2:1.0

*2: Polyether-modified dimethyl polysiloxane (general formula (II) type) (polyoxyethylene content: 10%, viscosity: 200 cs/25°C

*3: Trade name of montmorillonite manufactured by the US's R.T. Vanderbilt Corporation.

(Production Process)

Example 1

After dissolving hyaluronic acid in purified water,

polyether-modified dimethyl polysiloxane and Al-Mg silicate were added followed by the addition of decamethyl cyclopentasiloxane to prepare an emulsification base. The waxes, liquid paraffin and organic silicone resin were placed in a vessel and melted by heating at 90°C. Pigment, fragrance and the previously prepared emulsification base were added to the vessel and mixed by dispersing at 85°C. After degassing under reduced pressure, the mixture was filled into a predetermined container and solidified by cooling to obtain a stick-like eye shadow. Furthermore, the amounts of decamethyl cyclopentasiloxane and purified water that evaporate during the production process were increased in advance so as to reach the final formulated amounts.

Comparative Examples 1 and 2

Ingredients other than pigment and fragrance were charged into a vessel and melted by heating at 90°C. After confirming these ingredients to be melted, pigment and fragrance were added followed by dispersing and mixing at 85°C. After degassing under reduced pressure, the mixture was filled into a predetermined container to obtain a stick-like eye shadow. Furthermore, compensation for the amounts of volatile oils was carried out in the same manner as Example 1.

The properties of the eye shadow prepared according to Example 1 and Comparative Examples 1 and 2 are shown in Table

(4).

Table (4) Properties of Stick Eye Shadow

	Ex. 1	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2
Makeup staying power	o	o	Δ
Tightness	o	x	Δ
Irritation	o	x	o

Example 1 demonstrated satisfactory makeup staying power, was free of tightness, and did not cause any sensation of irritation such as burning both during and after use.

Example 2 and Comparative Example 3 - Lipstick

Raw Material Name	Ex. 2	Comp. Ex. 3
Polyethylene wax	7	7
Ceresin wax	4	4
Candelilla wax	8	8
Glycerol tristearate	18	39
Methyl phenyl polysiloxane (1000 cs)	20	40
Dimethyl polysiloxane (1.5 cs)	25	--
Organic silicone resin ^{*1}	10	--
Polyether-modified dimethyl polysiloxane ^{*2}	0.7	--
Synthetic hectrite ^{*3}	3	--
Purified water	1.5	--
Sodium dl-pyrrolidone carboxylate	0.3	--
Sodium lactate	0.5	--
Yellow iron oxide	1	1
Red iron oxide	0.3	0.3
Red dye no. 204	0.7	0.7
Dibutylhydroxytoluene	Suitable	Suitable
Fragrance	Suitable	Suitable
Total	100.0	100.0

*1: Organic silicone resin having a molecular weight of about 5000 represented by average formula $(CH_3)_{1.8}SiO_{1.1}$ comprised of $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ units and SiO_2 units at a ratio of 1.5:1

*2: Polyether-modified dimethyl polysiloxane (general formula (III) type) (polyoxyethylene/polyoxypropylene content: 13%, viscosity: 800 cs/25°C

*3: Laponite CP (trade name, Laporte, UK)

(Production Process)

Example 2

Purified water, emulsifier, moisturizer and methyl phenyl polysiloxane were uniformly mixed to prepare an emulsification base in compliance with Example 1. The waxes, oil and organic silicone resin were charged into a vessel and melted by heating at 90°C followed by adding previously prepared emulsification base, pigment, dibutylhydroxytoluene and fragrance and dispersing and mixing at 85°C. After degassing under reduced pressure, the mixture was filled into a predetermined container and solidified by cooling to obtain a lipstick. Compensation for the amounts of volatile oils was carried out in the same manner as Example 1.

Comparative Example 3

Ingredients other than pigment and fragrance were charged into a vessel and melted by heating at 90°C. Pigment and fragrance were added followed by dispersing and mixing at 85°C. After degassing under reduced pressure, the mixture was filled into a predetermined container followed by solidifying by cooling to obtain a lipstick.

The properties of the lipstick of Example 2 and Comparative Example 3 are shown in Table (5).

Table (5) Properties of Lipstick

	Example 2	Comparative Example 3
Makeup staying power	o	x
Tightness	o	o
Irritation (burning)	o	o
Moistness after removing	o	o

Example 2 demonstrated roughly the same coating sensation and irritation as the oily lipstick (Comparative Example 3), and demonstrated superior makeup staying power.

Example 3 - Mascara

	Blended amount (%)
Carnauba wax	7
Paraffin wax	8
Lanolin alcohol	5
Isoper G ^{*1}	10
Polyether-modified dimethyl polysiloxane ^{*2}	1
Benton (phonetic spelling) 38 ^{*3}	2
Purified water	3
Organic silicone resin ^{*4}	30
Octamethyl cyclotetrasiloxane	20
Chondroitin sulfate	0.3
Atherocollagen	0.7
Iron oxide (black)	7.5
Talc	5.5

Total

100.0

- *1: Branched isoparaffin: Esso Petroleum
- *2: Polyether-modified dimethyl polysiloxane (general formula (I) type) (polyoxyethylene content: 25%, viscosity: 400 cs/25°C)
- *3: Dioctadecyl dimethyl ammonium salt-modified montmorillonite (trade name: Benton [phonetic spelling] 38, NL Chemicals, US)
- *4: Dow Corning QF1-3593A

(Production Process)

Chondrotin sulfate and atherocollagen were dissolved in purified water, and after mixing in polyether-modified dimethyl polysiloxane and Benton (phonetic spelling) 38, Isoper G was added and mixed uniformly and prepare an emulsification base. The waxes and lanolin alcohol were charged into a vessel and melted at 90°C followed by addition, dispersion and mixing of the emulsification base and powder. After degassing under reduced pressure, the mixture was filled into a predetermined container provided with a brush to obtain a mascara.

The resulting mascara demonstrated superior staying power and did not cause any irritation and so forth following removal.

Example 4 - Solid Foundation

	Blended amount (%)
Microcrystalline wax	3
Vaseline	5

Decamethyl cyclopentasiloxane	25
Organic silicone resin*1	25
Polyether-modified dimethyl polysiloxane*2	1
Kunipia G*3	1
Purified water	2
1,3-butylene glycol	0.5
Glycerin	0.5
Iron dioxide	20
Iron oxide	3
Kaolin	14
Fragrance	Suitable
<hr/>	
Total	100.0

*1: Organic silicone resin having a molecular weight of about 8000 represented by average formula $(\text{CH}_3)_{0.30}(\text{C}_6\text{H}_5)_{0.85}\text{SiO}_{1.43}$ comprised of $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ units and $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ units at a ratio of 5.67:1

*2: Polyether-modified dimethyl polysiloxane (general formula (I) type) (polyoxyethylene/polyoxypropylene content: 20%, viscosity: 300 cs/25°C

*3: Trade name of montmorillonite manufactured by Kunimine Industries Co., Ltd.

(Production Process)

The 1,3-butylene glycol and glycerin were dissolved in water

followed by mixing with Kunipia G and polyether-modified dimethyl polysiloxane using a roller to obtain an emulsification base. The wax, vaseline, decamethyl cyclopentasiloxane and organic silicone resin were placed in a vessel and uniformly melted at 90°C. The emulsification base, pigments and fragrance were added and dispersed and mixed at 85°C. After degassing under reduced pressure, the mixture was filled into a predetermined pot-shaped container at 70°C to obtain a solid foundation.

The resulting solid foundation demonstrated extremely good staying power, and was free of the slippage that occurs over time observed with ordinary foundations. In addition, there was no sense of tightness during use, the skin was moist following removal, and was unlike any previous coating type products.

Example 5 - Lip Coat

	Blended amount (%)
Octamethyl cyclotetrasiloxane	40
Methyl phenyl polysiloxane	2.49
Organic silicone resin ^{*1}	50
Laponite XLG ^{*2}	2
Glycerin	0.3
Propylene glycol	0.2
Purified water	5

Red dye no. 202

0.01

Total

100.0

*1: Organic silicone resin used in Example 1

*2: Synthetic hectrite manufactured by Laporte, UK

(Production Process)

Methyl phenyl polysiloxane, moisturizer and water were dispersed using Laponite XLG to obtain an emulsification base. The silicone resin was dissolved in octamethyl cyclotetrasiloxane followed by the addition thereto of the emulsification base and red dye no. 202 and dispersing gently. The mixture was poured into a bottle provided with an applicator to obtain a lip coat for coating use.

The resulting lip coat was able to considerably improve the staying power of the lipstick underneath by applying over lipstick. In addition, the texture of the lips following use did not seem as if a lip coat had been applied.

Example 6 - Pressed Rouge

	Blended Amount (%)
Purified water	1
Benton (phonetic spelling) 27*1	0.3
Maltitol	0.3
Organic silicone resin*2	15
Decamethyl cyclopentasiloxane	15

Mica	30
Talc	30
Titanium-coated mica	5
Red dye no. 202	0.2
Titanium dioxide	1.2
Lanolin	2
Fragrance	Suitable

Total	100.0
-------	-------

*1: Trade name of NL Chemicals: Dimethyl benzyl octadecyl ammonium salt-modified montmorillonite

*2: Silicone varnish KR114 manufactured by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

(Production Process)

Maltitol was dissolved in the purified water, and uniformly dispersed in decamethyl cyclopentasiloxane along with Benton (phonetic spelling) 27 and the organic silicone resin. On the other hand, the powders were mixed with the lanolin and fragrance using a Henschel mixer and then crushed with a pulverizer. Emulsification base was added to the crushed product and mixed well with a Henschel mixer. The mixture was press molded in a medium-sized dish and placed in an airtight container to obtain a rouge.

The resulting rouge demonstrated extremely favorable staying

power, and despite being applied to locations on the face subject to the greatest tightness, there was no tightness whatsoever and resulted in a moist texture even after removal.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-238212

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)10月19日

A 61 K 7/021
7/0257306-4C
7306-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 メーキャップ化粧料

⑰ 特 願 昭61-82495

⑱ 出 願 昭61(1986)4月10日

⑲ 発 明 者 池 田 敏 秀 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
 ⑲ 発 明 者 奥 貫 裕 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
 ⑲ 発 明 者 大 村 真 紀 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
 ⑲ 出 願 人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号

明細書の浄書(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称

メーキャップ化粧料

2. 特許請求の範囲

(1) 平均式(A)で示される有機シリコン樹脂と乳化剤、保湿剤及び水を必須成分とすることを特徴とするメーキャップ化粧料。

(A) $R_n SiO_{4-n}$ (Rは炭素数1~6までの炭化水素基又はフェニル基を表し、nは1.0~1.8までの値を示す。)

(2) 有機シリコン樹脂が有機モノクロロシランと有機テトラクロロシランとを加水分解した後縮合せしめ、三次元化したものである特許請求の範囲第一項記載のメーキャップ化粧料。

(3) 乳化剤がポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、水膨潤性粘土鉱物、有機変性粘土鉱物より選ばれる一種若しくは二種以上である特許請求の範囲第一項記載のメーキャップ化粧料。

(4) 保湿剤がムコ多糖、酸性ムコ多糖、酸性多糖、中性多糖、還元糖アルコール、グリコール類、水

溶性タンパク質、アミノ酸、アミノ酸塩及び有機酸塩の一種若しくは二種以上である特許請求の範囲第一項記載のメーキャップ化粧料。

(5) 水含有口紅組成物である特許請求の範囲第一項記載のメーキャップ化粧料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は三次元網目構造を有する有機シリコン樹脂と水、保湿剤及び乳化剤を配合してなる化粧持ちに優れ、且つ保湿性に優れたメーキャップ化粧料に関する。

(従来技術)

ファンデーション、アイシャドー、頬紅、口紅、マスカラなどのメーキャップ化粧料は通常、粉末油分、ワックス、水等からなり、頬、目もと、口もとを美しく魅力的に装うのに貢献しているが、その仕上りの美しさを長時間持続させることは非常に難しかった。メーキャップ化粧料の化粧持ちを良くする手段としては、鎖状及び又は環状の揮発性シリコンオイルや揮発性の分岐状炭化水素を

配合し、油分の揮発後の液状油分の割合を低下せしめる方法（特開昭51-151339、特開昭53-142542、特開昭54-28832、特開昭55-20733、特開昭61-40204等）や、皮膜形成成分を配合する方法（特許第191784号、特公昭46-32677、特開昭53-94041等）が一般的に行われて来た。皮膜形成成分としては耐水性、耐油性が良好で、しかも環状及び鎖状の揮発性油分や揮発性分岐状炭化水素に溶解可能という点で有機シリコン樹脂が好んで使われている。（特公昭34-2648、特開昭57-40564、特開昭61-18708）

しかしこれらの方法は溶剤を配合する為、皮膚表面の水や油がとられ、いわゆる脱水、脱脂状態になったり、皮膜形成後につっぱり感や圧迫感を感じたり、更に化粧除去後も、それまでの強い密着性に伴う様々の刺激（赤斑、ひりつき等）が見られた。すなわちメーキャップ化粧料にシリコン樹脂を配合することは化粧持ちに関しては抜群の効果があるのは事実であるが、化粧した箇所（目もと、口唇、頬等）が圧迫され、乾燥しそして剥

り、各種の方法で製造し得る。一例をあげると、一般式 R_3SiX 、 R_2SiX_2 、 $RSiX_3$ および SiX_4 （Xは加水分解し得る基、たとえば塩素、酸素、弗素、アルコキシたとえばメトキシ、エトキシなどの基、アシロキシ基を表す）で示される化合物を、目的とする樹脂組成に応じてトルエン、ベンゼン、キシレンなどのごとき適当な溶媒に添加し、次いでこの溶媒を適当な酸性溶媒中における希望する加水分解および共縮合を得るに充分な量の水の中に加える。こうして得られた二相系から水相を除去し、残留する樹脂状物質を重炭酸ナトリウムあるいは他のアルカリ性物質の充分量を用いて中和し、溶媒を留去すれば目的の有機シリコン樹脂が得られる。

本発明における有機シリコン樹脂の配合量はメーキャップ化粧料全量中の1～90重量%である。

本発明で用いる有機シリコン樹脂はいかなる単位の組合せのものでも良いが、最も柔軟性のある $R_3SiO\frac{1}{2}$ 単位と最も剛性のある SiO_2 単位の組合せからなる樹脂が最も望ましい。有機シリコ

ン樹脂は、油分の揮発後の液状油分の割合を低下せしめる方法（特開昭51-151339、特開昭53-142542、特開昭54-28832、特開昭55-20733、特開昭61-40204等）や、皮膜形成成分を配合する方法（特許第191784号、特公昭46-32677、特開昭53-94041等）が一般的に行われて来た。皮膜形成成分としては耐水性、耐油性が良好で、しかも環状及び鎖状の揮発性油分や揮発性分岐状炭化水素に溶解可能という点で有機シリコン樹脂が好んで使われている。（特公昭34-2648、特開昭57-40564、特開昭61-18708）

（発明が解決しようとする問題点）

本発明は有機シリコン樹脂による化粧持ち効果を損うことなく、目もと、口もと、頬に安全で保湿性に優れているメーキャップ化粧料を得ることを目的としている。

（問題を解決する為の手段）

すなわち本発明は、平均式 $R_nSiO\frac{4-n}{2}$ （Rは炭素数1～6までの炭化水素基又はフェニル基を表し、nは1.0～1.8までの値を示す。）で示される三次元網目構造を有する有機シリコン樹脂、乳化剤、保湿剤及び水を配合することを特徴とするメーキャップ化粧料である。

本発明で用いる有機シリコン樹脂は $R_3SiO\frac{1}{2}$ 単位、 R_2SiO 単位、 $RSiO\frac{1}{2}$ 単位及び SiO_2 単位のうちの適当な組合せからなり、その割合は平均式 $R_nSiO\frac{4-n}{2}$ （nは1.0～1.8までの値を示す）を満足するように選ばれ約1500～20000までの平均分子量を有することが望ましい。

上記有機シリコン樹脂はベンゼンに可溶であ

り、各種の方法で製造し得る。一例をあげると、一般式 R_3SiX 、 R_2SiX_2 、 $RSiX_3$ および SiX_4 （Xは加水分解し得る基、たとえば塩素、酸素、弗素、アルコキシたとえばメトキシ、エトキシなどの基、アシロキシ基を表す）で示される化合物を、目的とする樹脂組成に応じてトルエン、ベンゼン、キシレンなどのごとき適当な溶媒に添加し、次いでこの溶媒を適当な酸性溶媒中における希望する加水分解および共縮合を得るに充分な量の水の中に加える。こうして得られた二相系から水相を除去し、残留する樹脂状物質を重炭酸ナトリウムあるいは他のアルカリ性物質の充分量を用いて中和し、溶媒を留去すれば目的の有機シリコン樹脂が得られる。

本発明者は有機シリコン樹脂配合のメーキャップ化粧料の問題点に鑑み、当該メーキャップ化粧料に水、保湿剤を配合すべく鋭意検討した結果、乳化剤としてポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、水膨潤性粘土鉱物及び有機変性粘土鉱物の一種若しくは二種以上組合せて使用することにより、水、保湿剤を安定に配合することが出来、しかも水、保湿剤はシリコン樹脂の皮膜性に何ら悪影響を及ぼさず、それ故、使用中も使用後も皮膚や口唇に対して安全で、保湿性の高いメーキャップ化粧料を提供するに至った。水、保湿剤は有機シリコン樹脂に対してそれぞれ0.1～30%配合するが、望ましくは2～15%である。

0.1%以下では保湿効果がなく、同時に配合される有機シリコン樹脂の強い皮膜性に伴い、刺激につながることが多い。又30%以上では有機シリコン樹脂が白亜化し、化粧持ち効果が低下する。

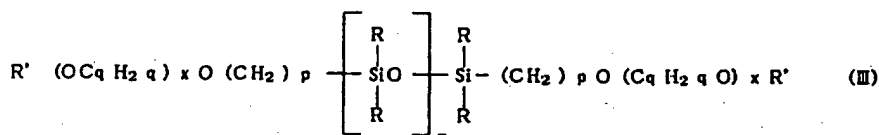
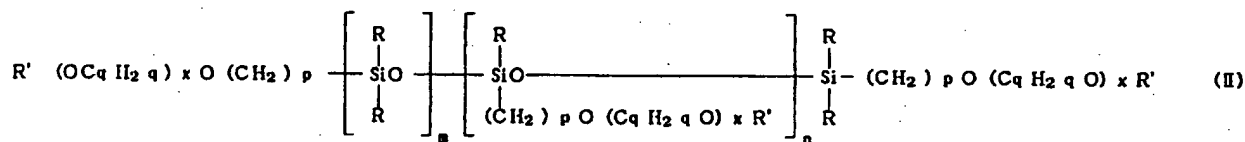
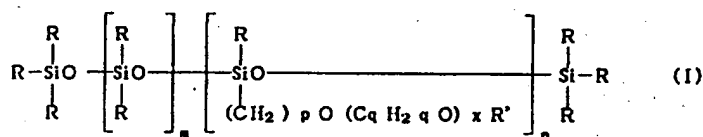
保湿剤としては通常化粧料に用いられているものであれば何でも良いが、ムコ多糖、酸性ムコ多糖、酸性多糖、中性多糖、還元糖アルコール、グリコール類、水溶性タンパク質、アミノ酸、アミノ酸塩及び有機酸塩の中から一種若しくは二種以上配合するのが望ましい。代表的な化合物としては、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,3ブチレングリコール、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、乳酸ナトリウム、ピロリドンカルボン酸塩、胆汁酸塩、短鎖可溶性コラーゲンなどが挙げられる。

乳化剤としてはポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、水膨潤性粘土鉱物及び有機変性モンモリロナイトクレーの一種若しくは二種

以上を組合わせて使用するのが望ましいが、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンと水膨潤性粘土鉱物を併用するのが最も望ましい。

乳化剤総量としては水、保湿剤総量の5～200%になるように配合する。ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは一般式(I)、(II)又は(III)で示される。

(以下 余 白)



(以下 余 白)

(一般式(I)、(II)、(III)中、Rはメチル基または一部がフェニル基、R'は水素または炭素数1~12のアルキル基、pは1~5の数、qは2~3の数、x、m、nは平均数でポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンが分子中にポリオキシアルキレン基を2~40重量%含有し且つ該ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンの粘度が25℃において5~5000センチストークスになるような数値を表す。)

水膨潤性粘土鉱物としては、ベントナイト、モンモリロナイト、ザウコナイト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、パーミキュライト、合成ヘクトライト(商品名ラボナイト)等の天然及び合成のモンモリロナイト群粘土鉱物が挙げられる。

有機変性粘土鉱物としては、ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩変性モンモリロナイト、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩変性モンモリロナイト、ジヘキサデシルジメチルアンモニウム塩変性モンモリロナイトなどのカチオン

変性の粘土鉱物や、これらを更にノニオン活性剤に膨潤させた粘土鉱物などが使われる。

又、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサンを水膨潤性粘土鉱物若しくは有機変性粘土鉱物とあらかじめ混合、複合化してから配合してもよい。本発明のメーキャップ化粧料には上記の必須成分に加えて、発明の効果を損わない範囲で、必要に応じて、ワックス、油分、顔料、粉末、樹脂、香料などが配合される。

(以下余白)

(発明の効果)

本発明のメーキャップ化粧料は、有機シリコーン樹脂、乳化剤、水及び保湿剤を配合することにより、化粧持ちに優れ、しかも保湿効果を高めることが出来る。以下に本発明の効果を口紅を例にとって記述する。調整した口紅の特徴及び処方を表-①及び表-②に示す。更にこれらの口紅の諸特性を表-③に示す。

表-① 調整した口紅

サンプルNo	処 方 構 成
1	通常の油性口紅
2	揮発性油分配合の口紅
3	揮発性油分+シリコーン樹脂配合の口紅
4	本発明の口紅

(以下余白)

表-② 処方一覧

原料名	1	2	3	4
流動パラフィン	30	15	10	10
ヒマシ油	30	15	10	10
ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン	20	14	14	14
セレシンワックス	6	6	6	6
ポリエチレンワックス	2	2	2	2
キャンデリラワックス	5	5	5	5
赤色酸化鉄	0.5	0.5	0.5	0.5
赤色 202号	1.5	1.5	1.5	1.5
赤色 204号	1.0	1.0	1.0	1.0
デカメチルシクロペンタシロキサン	-	40	25	15
有機シリコーン樹脂 * - 1	-	-	25	25
ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン * - 2	-	-	-	1
合成ヘクトライト * - 3	-	-	-	3
精製水	-	-	-	4
グリセリン	-	-	-	2
計	100.0	100.0	100.0	100.0

- * - 1 約3000の分子量を有し、かつ
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ 単位 : SiO_2 単位 =
 0.8 : 1 からなる平均式 $(\text{CH}_3)_{1.33}\text{SiO}_{1.34}$ で表わされる有機シリコン樹脂
- * - 2 一般式 (I) タイプで表わされ、ポリオキシエチレン含有率15%、粘度 220 cs/25℃ のもの
- * - 3 ラボナイト X L G (商品名: 英国ラボルテ社製)

表- (3) 調整した口紅の各種特性 *

項目	サンプルNo	1	2	3	4
化粧持ち (使用性)		×	△	○	○
のび		○	○	○	○
つっぱり		○	△	×	○
除去後のうおい		○	×	×	○
除去後の刺激		○	△	×	○

実施例1、比較例1、2 アイシャドースティック

	実施例1	比較例1	比較例2
マイクロクリスタリンワックス	5	5	5
ポリエチレンワックス	10	10	10
流動パラフィン	10	10	10
ジメチルポリシロキサン (500cs)	—	4.6	4.6
デカメチルシクロペンタシロキサン	20	20	40
有機シリコン樹脂 * - 1	20	20	—
ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン * - 2	0.5	—	—
ビーガムHV * - 3	3	—	—
精製水	1	—	—
ヒアルロン酸	0.1	—	—
群青	4	4	4
赤色酸化鉄	1.4	1.4	1.4
雲母チタン	25	25	25
香料	適量	適量	適量
計	100.0	100.0	100.0

* 評価方法: 18~35才の女性50名による官能判定

表- (3) からわかる様にサンプルNo 4 (本発明による口紅) は化粧持ちが良く、しかも使用時、使用後に於いて油性口紅と同程度の使用性、保湿性を有している。

(実施例)

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれにより限定されるものではない。配合量は重量%である。

なお、実施例、比較例の諸特性についての試験法はいずれも18~35才までの女性50名による官能評価によって行った。各項目とも5段階評価とし50人の平均が4.2以上のものを○、4.1~3.5までを△、3.4~2.6までを△、2.5以下を×とした。

(以下余白)

- * - 1 分子量5000、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ 単位 :
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ 単位 : $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1/2}$ 単位 : SiO_2 単位 = 0.9 : 0.1 : 0.2 : 1.0 からなる平均式 $(\text{CH}_3)_{1.23}(\text{C}_6\text{H}_5)_{0.18}\text{SiO}_{1.30}$ で表わされる有機シリコン樹脂
- * - 2 ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン (一般式 (II) タイプ)
 (ポリオキシエチレン含有率10%、粘度 200cs/25℃)
- * - 3 米国 R.T. Vanderbilt 社製のモンモリロナイトの商品名

(製法)

実施例1

ヒアルロン酸を精製水に溶解した後、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサンとケイ酸 Al-Mg を加え、更にデカメチルシクロペンタシロキサンを加え、乳化ベースをつくる。ワックス、流動パラフィン及び有機シリコン樹脂を釜にとり、90℃にて加熱溶解する。釜に顔料、香料及び先に調

整した乳化ベースを加え85℃にて分散混合する。減圧脱気後、所定の容器に充填し、冷却固化し、スティック状アイシャドーを得る。なお工程中、飛散するデカメチルシクロペンタシロキサン及び精製水はあらかじめ増量して仕込み、最終的に処方通りとする。

比較例1、2

顔料、香料を除く部分を釜に仕込み、90℃にて加熱溶解する。溶解確認後、顔料、香料を加え、85℃にて分散混合する。減圧脱気後、所定の容器に充填し、スティック状アイシャドーを得る。なお実施例1と同様に揮発性油分の補正を行う。

実施例1、比較例1及び比較例2によって調整されたアイシャドーの諸特性を表-4)に示した。

表-4) スティックアイシャドーの諸特性

	実施例1	比較例1	比較例2
化粧持ち	○	○	△
つっぱり感	○	×	△
刺激	○	×	○

実施例1は化粧持ちが良く、しかもつっぱり感がなく、使用中使用後もひりつき等の刺激を一切感じないものであった。

実施例2、比較例3 口紅

原料名	実施例2	比較例3
ポリエチレンワックス	7	7
セレシンワックス	4	4
キャンデリラワックス	8	8
グリセロールトリステアレート	18	39
メチルフェニルポリシロキサン(1000cs)	20	40
ジメチルポリシロキサン(1.5cs)	25	-
有機シリコーン樹脂 * - 1	10	-
ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン * - 2	0.7	-
合成ヘクトライト * - 3	3	-
精製水	1.5	-
d1-ピロリドンカルボン酸Na	0.3	-
乳酸ナトリウム	0.5	-

黄色酸化鉄	1	1
赤色酸化鉄	0.3	0.3
赤色 204号	0.7	0.7
ジブチルヒドロキシトルエン	適量	適量
香 料	適量	適量
計	100.0	100.0

* - 1 約5000の分子量を有し、且つ $(CH_3)_2SiO_2$ 単位: SiO_2 単位 = 1.5:1 となる平均式 $(CH_3)_{1.5}SiO_{1.1}$ で表わされる有機シリコーン樹脂

* - 2 ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン(一般式(Ⅲ)タイプ)

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン含有率13% 粘度 800cs/25℃

* - 3 Laponite CP (商品名: 英国ラボルテ社製)

(製法)

実施例2

実施例1に準じて、精製水、乳化剤、保湿剤及

びメチルフェニルポリシロキサンを均一に混合し乳化ベースとする。ワックス、油分及び有機シリコーン樹脂を釜に仕込み、90℃にて加熱溶解し、あらかじめ調整しておいた乳化ベースと顔料、ジブチルヒドロキシトルエン及び香料を加え、85℃にて分散混合する。減圧脱気後、所定の容器に充填し、冷却固化して口紅を得る。揮発性油分の量補正は実施例1に準じる。

比較例3

顔料、香料を除く全成分を釜に仕込み、90℃にて溶解する。顔料、香料を加え、85℃にて分散混合し、減圧脱気後、所定の容器に充填し、冷却固化し、口紅を得る。

(以下 余 白)

実施例2及び比較例3の各種特性を表-(5)に示す。

表-(5) 口紅の諸特性

	実施例2	比較例3
化粧持ち	○	×
つっぱり感	○	○
刺激(ひりつき)	○	○
除去後のうるおい	○	○

実施例2は油性口紅(比較例3)と比べ皮膚感、刺激に関しては同程度で、化粧持ちに優れるものであった。

実施例3 マスカラ

	配合(%)
カルナバワックス	7
パラフィンワックス	8
ラノリンアルコール	5
アイソパーG * - 1	10
ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン * - 2	1

(製法)

コンドロイチン硫酸及びアテロコラーゲンを精製水に溶解し、ポリオキシ変性ジメチルポリシロキサンとベントン38を加え混練した後、アイソパーGを加え均一に分散し乳化ベースとする。ワックス、ラノリンアルコールを釜に仕込み90℃にて溶解し、乳化ベース及び粉末部を添加し分散混合する。減圧脱気後、所定の刷子付き容器に充填しマスカラを得る。

得られたマスカラは化粧持ちに優れたものであり、除去後も刺激等を感じないものであった。

実施例4 固型ファンデーション

	配合(%)
マイクロクリスタリンワックス	3
ワセリン	5
デカメチルシクロペンタシロキサン	25
有機シリコーン樹脂 * - 1	25
ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン * - 2	1
クニビアG * - 3	1

ベントン38 * - 3	2
精製水	3
有機シリコーン樹脂 * - 4	30
オクタメチルシクロテトラシロキサン	20
コンドロイチン硫酸	0.3
アテロコラーゲン	0.7
酸化鉄(黒色)	7.5
タルク	5.5

計 100.0

- * - 1 分岐状イソパラフィン；エッソ石油社製
 * - 2 ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン(一般式(I)タイプ)
 ポリオキシエチレン含有率25%
 粘度 400cs/25℃
 * - 3 ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩
 変性モンモリロナイト(商品名ベントン38、米国 NL Chemicals 社製)
 * - 4 Dow Corning QF1-3593A

精製水	2
1, 3ブチレングリコール	0.5
グリセリン	0.5
二酸化鉄	20
酸化鉄	3
カオリン	14
香料	適量

計 100.0

- * - 1 約8000の分子量を有し、且つ(C₆H₅)
 SiO_2 単位：(CH₃)₂SiO単位=5.67
 : 1からなる平均式
 $(\text{CH}_3)_{0.30}(\text{C}_6\text{H}_5)_{0.35}\text{SiO}_{1.43}$ で表わ
 される有機シリコーン樹脂
 * - 2 ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサ
 ン(一般式(I)タイプ)
 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレ
 ン含有率20% 粘度 300cs/25℃
 * - 3 国産純化KK製のモンモリロナイトの商
 品名

(製法)

1. 3ブチレナグリコールとグリセリンを水に溶解し、クニビアG、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサンとともにロールで混練し、乳化ベースを得る。ワックス、ワセリン、デカメチルシクロペンタシロキサン及び有機シリコーン樹脂を釜に入れ90℃にて均一に溶解させる。乳化ベースと顔料部及び香料を加え、85℃にて分散混合する。減圧脱気後、70℃にて所定のポット状容器に充填し、固型ファンデーションを得る。

得られた固型ファンデーションは、きわめて持ちが良く、通常のファンデーションに見られる様な経時のヨレが見られなかった。又使用中もつっぱり感など感じず、除去後も肌がしっとりしており、皮膚タイプの製品とは思えないものであった。

実施例5 リップコート

	配合 (%)
オクタメチルシクロテトラシロキサン	40
メチルフェニルポリシロキサン	2.49

とが出来た。又使用中、使用後の唇の感触は、リップコートを塗ったとは思えないものであった。

実施例6 プレス状頬紅

	配合 (%)
精製水	1
ベントン27 * - 1	0.3
マルチトール	0.3
有機シリコーン樹脂 * - 2	15
デカメチルシクロペンタシロキサン	15
マイカ	30
タルク	30
チタンコーティッドマイカ	5
赤色 202号	0.2
二酸化チタン	1.2
ラノリン	2
香 料	適量

計 100.0

* - 1 NL chemicals 社製の商品名：ジメチルベンジルオクタデシルアンモニウム塩変

(100cs)

有機シリコーン樹脂	* - 1	50
ラボナイト XLG	* - 2	2
グリセリン		0.3
プロピレングリコール		0.2
精製水		5
赤色 202号		0.01

計 100.0

* - 1 実施例1に使用した有機シリコーン樹脂

* - 2 英国ラボルテ社製の合成ヘクトライト

(製法)

メチルフェニルポリシロキサンと保湿剤、水をラボナイトXLGを用いて分散し、乳化ベースを得る。シリコーン樹脂をオクタメチルシクロテトラシロキサンに溶解し、そこに乳化ベース及び赤色202号を加え、軽く分散する。筆付きのビン容器に注入し、上塗り用のリップコートを得る。

得られたリップコートは、口紅の上から塗ることにより、下の口紅の持ちを大巾に向上させるこ

性モンモリロナイト

* - 2 信越化学KK製

シリコーンワニス KR114

(製法)

精製水にマルチトールを加え、ベントン27と有機シリコーン樹脂とともにデカメチルシクロペンタシロキサン中で均一に分散する。一方粉末部はラノリン、香料とともにヘンシェルミキサーで混合後、バルベライザーで粉碎する。粉碎品に乳化ベースを加え、ヘンシェルミキサーで十分に混合する。所定の中皿にプレス成型し、気密性のある容器にセットし、頬紅を得る。

得られた頬紅は、非常に化粧持ちが良く、しかも顔の中でもっともつっぱりやすい箇所であるにも拘らず、全くつっぱりず、除去後もしっとりとした感触が持続していた。

特許出願人 株式会社 資 生 堂

手続補正書 (自発)

昭和61年5月16日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第 82495号

2. 発明の名称

メーカーシップ化粧料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区銀座7丁目5番5号

名 称 (195) 株式会社

代表者 大 塚 雄

4. 補正の対象

明細書全文

5. 補正の内容

明細書の浄書、別紙のとおり(内容に変更なし)

以 上